

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007204018

WPI Acc No: 1987-201027/198729

XRAM Acc No: C87-083992

**Prepn. of ink compsn. for ink jet copying - by dissolving polymer compsn. and oleophilic organic dye in organic solvent, adding water and surfactant, emulsifying and evaporating**

Patent Assignee: XEROX CORP (XERO )

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 62095366	A	19870501	JP 86238979	A	19861007	198729 B
<u>US 4692188</u>	A	19870908	US 85787594	A	19851015	198738

Priority Applications (No Type Date): US 85787594 A 19851015

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 62095366	A		9		
US 4692188	A		6		

Abstract (Basic): JP 62095366 A

Ink compsn. prepn. comprises (A) dissolving a polymer compsn. and an oleophilic organic dye in a water-soluble organic solvent, (B) adding the soln. to a mixt. of water and surfactant, (C) emulsifying the mixt. and (D) evaporating the organic solvent to provide an ink compsn. suspending the polymer particles entraining the dye in them in an aq. phase.

Polymer is pref. polystyrene, styrene/acrylonitrile copolymer, polycarbonate or polymethyl methacrylate. The solvent is pref. halogenated aliphatic hydrocarbon. The emulsification is carried out pref. by means of ultrasonic vibrator. The evaporation is carried out pref. by heating the emulsion at 20 -100 deg.C.

ADVANTAGE - The method provides jetting ink compsn. for copying images of high water fastness and having reduced bleeding and reduced wicking. (Provisional Basic previously advised in week 8723)  
0/0

Abstract (Equivalent): US 4692188 A

Ink compsns useful for jet printing processes are prepd. by (1) dissolving in water immiscible organic solvent (I), a polymer compsn. (II) and an organic oil sol. dye (III); (2) adding an aq. phase water surfactant mixt; (3) effecting emulsification; and (4) subsequently evaporating the solvent to obtain an ink having particles of polymer and entrained or entrapped dye suspended in the aq. phase.

(I) is an aliphatic halogenated solvent, pref. methylene chloride; (II) is e.g. polystyrene, polyesters, polycarbonates, and polymethyl methacrylates, pref. of a styrene-methacrylate copolymer, poly(methylmethacrylate) or poly(ethylene succinate); and (III) is e.g. Oil Pink 312, Oil Blue BOS, and Sudan Black B.

USE - For ink jet printing. (6pp)

Title Terms: PREPARATION; INK; COMPOSITION; INK; JET; COPY; DISSOLVE; POLYMER; COMPOSITION; OLEOPHILIC; ORGANIC; DYE; ORGANIC; SOLVENT; ADD; WATER; SURFACTANT; EMULSION; EVAPORATION

Derwent Class: A97; G02

International Patent Class (Additional): B01J-013/02; C09D-011/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-W07D; G02-A04A

Plasdoc Codes (KS): 0211 0216 0229 0231 2318 2336 2375 2378 2393 2504 2507  
2812 0304 0500 3011 0535 1292 0306 3160 0376

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 03- 04- 055 056 074 077 081 082 143 155 157 158 316 332 357 392  
397 398 402 414 42- 423 427 436 656 659 688 726  
\*002\* 014 03- 034 04- 055 056 072 074 076 27& 316 332 357 392 397 398 402  
414 42- 423 427 436 656 659 726



⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-95366

⑬ Int. Cl.

C 09 D 11/00

識別記号

1 0 1  
P S Z

庁内整理番号

A-7016-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)5月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 インクジェット組成物の調製方法

⑯ 特 願 昭61-238979

⑰ 出 願 昭61(1986)10月7日

優先権主張 ⑱ 1985年10月15日 ⑲ 米国 (U S) ⑳ 787594

⑳ 発 明 者 クリストファー ケン カナダ国 エル6エイチ 1エックス5 オンタリオ オ  
バー オーバーークヴィル シックスス レイン 1402

㉑ 発 明 者 ランドルフ イー ブ カナダ国 エス7ティー 3ヴィ9 オンタリオ ナーニ  
ランストン ア ユニット 19 インディアン ロード 716

㉒ 出 願 人 ゼロックス コーポレ アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14644 ロチエスター  
ーション ゼロックス スクエア (番地なし)

㉓ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外4名

明 細 書

1. 発明の名称 インクジェット組成物の調製  
方法

2. 特許請求の範囲

(1) 1) 水不溶性有機溶媒中にポリマー組成物と有機油溶性染料を溶解し; 2) 得られた溶液に水性相水-表面活性剤混合物を加え; 3) 得られた混合物の乳化を行い; 4) その後、該混合物から溶媒を蒸発させ、それによって水性相に懸濁したポリマー粒子中に内包された染料を含むインクを得ることからなるジェット複写法用インク組成物の調製方法。

(2) 約0.3ミクロン〜1ミクロンの直径を有するインク粒子を得る特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

(3) 有機溶媒が脂肪族及び芳香族成分から選ばれる特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

(4) 有機溶媒が脂肪族ハロゲン化溶媒から選ばれる特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

(5) 溶媒が塩化メチレンである特許請求の範囲第

(4)項記載の方法。

(6) ポリマーがポリスチレン、ポリエステル、ポリカーボネートおよびポリメチルメタクリレートからなる群から選ばれる特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

(7) ポリスチレンがスチレンメタクリレートポリマーである特許請求の範囲第(6)項記載の方法。

(8) ポリマーがポリ(メチルメタクリレート)である特許請求の範囲第(6)項記載の方法。

(9) ポリマーがポリ(エチレンサクシネート)である特許請求の範囲第(6)項記載の方法。

(10) 油溶性染料がオイルピンク312、ピラックロムピンクLX1900、オイルイエロー、オイルイエロー105、サビニルブルーGL3、オイルブルーBOS、ネオザボン007、スダンプラックおよびスダンプラックBよりなる群より選ばれる特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

01 蒸留水を用いる特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

02 乳化を超音波により行う特許請求の範囲第(1)

項記載の方法。

03 溶媒を混合物を約20℃〜約100℃に加熱することによって蒸発させる特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

04 ポリマーがインク全体の約5〜約50重量%の量で存在する特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

05 染料がポリマーの約1〜約25重量%の量で存在する特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

06 油溶性染料がレッド、ブルー、イエロー、シアン、マゼンタおよびブラックからなる群から選ばれた特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

07 乳化を約0.5〜約30分間で行う特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

08 水が約50〜約95%の量で存在する特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

このインクジェット複写法でのマーキング粒子として有用である。

#### 先行技術

インクジェット複写法用の組成物、特に水溶性染料を含む組成物はよく知られている。例えば、米国特許第3,845,141号には、水溶性染料と、低級アルコキシトリグリコールと少なくとも1種のポリエチレングリコール、ジエチレングリコールおよびテトラセリンからなる群から選ばれた他の化合物との混合物から形成された湿潤剤(humectant)物質との水溶液からなるインクジェット複写組成物が記載されている。該米国特許の記載によれば、開示された複写用インクはジェットプリンター中のインク組成物の循環中蒸発により水が消失するにつれ使用中幾分変化する粘度を有している。しかも、明らかなことは、該米国特許に記載された湿潤剤系は、プリンターを操作しない時のようなプリンターの停止中におけるオリフィスまたはノズル中の複写用インクのトップ乾燥を実質的に妨げるかあるいは最小にする。また、該米国特許

#### 3. 発明の詳細な説明

##### 発明の背景

本発明は一般にインク組成物の調製方法に関し、さらに詳しくは、本発明はインクジェット複写装置、特に例えばダイナプロC-1ミシ(Dynabro C-1ミシ)として商業的に入手できる装置で使用するインク組成物の改良された調製方法に関する。従って、本発明の1つの実施態様においては、ポリマーと染料を溶媒相中に溶解し、調製した混合物を水相中に分散させ、油相と水相を形成せしめ、しかる後溶媒を除去し、それによって水中に不連続の(discrete)染料ポリマー粒子を形成することにより、油溶性染料をポリマーマトリックス中に内包あるいは捕捉させるインク組成物の調製方法が提供される。これらの不連続粒子は、紙基の上に噴射させたとき、改良された水堅牢性(waterfastness)を有し、またインク組成物オフゼーリング(leathering)またはウィッキング(wicking)を減少させる。また、各種の表面活性剤をもって安定化できるこれらの不連続粒子は公

には、ジェット複写での基本的像形成法がインク圧縮源に連結した1つ以上のインクジェットアクセスプリーの使用を含むことが示唆されている。各々個々のインクジェットは通常直径0.0024インチ(0.051mm)の極めて小さいオリフィスを有し、それを介してインクは磁石制御圧電手段により推進されて、33〜75キロヘルツの速度で均一なインク小滴の連続流となる。この小滴流は望ましくは、移動中のウェブ例えば紙の表面上に向けられ、電子キャラクター発生器からのビデオ信号に応答してまた静電偏向位置に依存して複写キャラクターを形成するよう制御される。

また、米国特許第4,279,653号には、水溶性湿潤剤、水溶性染料および酸素吸収剤を含むインクジェット組成物が開示されている。同様に、米国特許第4,196,007号は水溶性染料と、少なくとも1種の水溶性不飽和化合物を含む湿潤剤との水溶液からなるインクジェット複写用組成物を記載している。インクジェット複写用の水性インクおよびその調製方法を開示している他の従来技術には

・ 特開特許第4,101,329号、第4,299,072号および第4,299,630号がある。

インクジェット組成物は多くの公知方法によって調製できる。一般に、これらの方法は種々の染料、湿潤剤、粘度調節剤、紙定着用添加剤、表面張力調節添加剤、バイオシド(biocide)および腐蝕化剤を公知容量の水中に溶解し、次いで得られた溶液のpHと濃度を調整することを含む。使用する染料が水溶性でない場合には、インクは標準の公知のミリング(milling)法によって調製する。しかしながら、染料分散体は一般に十分に安定ではなく、従って、複写機で使用するとき、インク粒子は凝集してインクジェット装置に存在する小ノズルを詰まらせる傾向にある。本発明の重要な目的の一つは均一な0.5ミクロン以下の平均直径を有する安定化した不連続粒子を調製し、例えばこれら粒子の望ましくない凝集を防止することにある。

さらに、超音波振動を用いて液体を分散させる方法も一般に公知である。例えば、米国特許第

3,361,680号には、一つの液体を他の液体に超音波振動を用いて分散させる方法が記載されている。さらに詳しくは、該米国特許には、混合物を超音波振動に付することによる一つの液体をそれと不溶性の第2の液体に分散させる方法が開示されており、第1の液体に不活性液体を加え、混合物を加熱している。該米国特許の教示によれば、超音波振動を用いる一つの利点は小粒径の分散相粒子即ちより安定な分散体を得ることである。

さらに、ポリマー粒子は公知の懸濁重合法または乳化重合法によっても調製できる。当業中においては、直径40〜300ミクロンの大粒径の表面活性剤よりはむしろ分散剤または懸濁剤によって安定化されている分散体小滴中に溶解されたモノマー可溶性フリーラジカル開始剤を用いている。乳化重合においては、水溶性の開始剤と表面活性剤が重合したモノマー分散体を安定化させる目的で使用される。一方、ミクロ懸濁重合法にポリマーミクロラテックスの調製においては、表面活性剤、モノマー可溶性開始剤および水溶性フ

リーラジカル開始剤が使用される。所望粒径のポリマー粒子は水、モノマーおよび表面活性剤の混合物を高せん断力に供せしめ、それによって所望ポリマー粒径に相当する粒径のモノマー小滴を得ることによって形成する。特に、ミクロ懸濁重合によれば、モノマー、溶解開始剤、および特定の乳化剤を含む水とをコロイドミル中で重合前に直径0.2〜1.0ミクロンの極小小滴に均質化する。その後、これらの小滴を重合させて約0.4〜2ミクロンの直径を有するポリマー粒子とする。また、ミクロ懸濁重合はプラスチゾルに転化するのに適するポリ塩化ビニル樹脂の調製に用いることもできる。

また、「トナー コンポジション アンド ディスパーション ポリメライゼーション プロセス

(Toner Composition and Dispersion Polymerization Process) \* なる名称の米国特許出願第772,100号には、(i)油溶性染料を溶解して含むモノマーを調製し；(ii)得られたモノマー粒子を重合開始剤物質と混合し；(iii)得られた溶液を機械

的に攪拌し；(iv)次いで溶液に水と表面活性剤との溶液を添加し；(v)得られた溶液を超音波振動に供せしめ、次いで約50℃〜約100℃の重合温度に加熱し；それにより直径約0.03ミクロン〜約2.0ミクロンを有し油溶性染料を含み、表面活性剤により安定化されたポリマー粒子を得ることからなるインクジェット複写用粒子の調製方法が開示されている。本発明方法によれば、あらかじめ生成したポリマーを粒子作製に使用するのではなく、ポリマーの形成は必要ない。さらに、本発明の方法で用いる染料は、そのカラー特性を保持したままでありフリーラジカル開始剤による好ましくない酸化反応を受けない。対照的に、例えばミクロ懸濁重合で用いる染料では、染料色の変化を容易に受け得る。

また、米国特許第4,246,154号には、染料インビジション(imbibition)法によりビニルポリマーラテックスからインクジェット組成物の形成を行う方法が開示されている。このアニオン的に安定化されたラテックスは乳化重合により得られる

が、染料インビジョン法によって着色される。小西六のヨーロッパ特許公報0,068,9003号および西独特許3,233,555号に開示されている着色法は、上記米国特許第4,246,154号のインクジェット調製法と同様であるが前もって形成したポリウレタンラックスを用いる点で異なっている。これら従来技術に対して、本発明方法は染料を含むポリマー溶液の小滴をエマルジョン化工程で形成し、続いて粒子形成が溶媒除去中に生ずるとする方法、即ち、従来技術の2工程法よりは、むしろ1工程法を可能にする。

#### 発明の解決しようとする課題

上述の各組成物および各方法はその意図する目的には通しているけれども、新規なジェットインク調製法が要求されている。さらに、すぐれた光学複写密度、すぐれた水堅牢性、および減少したウィッキング特性を有するインクジェット組成物の改良された調製方法が要求されている。また、使用する油溶性染料を高分子組成物中に内包あるいは捕捉したインクジェット組成物を得る方法が

要求されている。さらに、水堅牢性があり、紙基層に対するすぐれた親和性およびすぐれた乾燥時間を有するインクジェット組成物を調製する方法が要求されている。また、本発明によれば、得られるインクがインク粒子内部に存在する油溶性染料を含み、かくして染料が化学的に保護され、さらに染料が粒子の表面張力を生ずることを防止する組成物の調製方法が提供される。さらに、コロイド特性を有するこれら組成物が、ジェット描写中に紙基層にぶつかるときは、インク粒子は直ちに紙繊維上に沈着する。従って、これら粒子は紙中に望ましくなく浸透するよりはむしろ無色の懸濁用流体から分離する。浸透する場合、可溶性インクの染料成分の透過（showthrough）、フエザリングまたはクロマトグラフィー分離の公知の問題が生ずる。さらに、水溶性染料からは、インクジェット組成物が①その酸化を防止するための添加剤、②定着剤および液状インク粒子の粘度調節用添加剤、および③蒸発速度および生物学的毒性調節剤の諸添加剤を含み複雑であるため、水堅

牢性を調製することが困難である。また、本発明によれば、減少したブリーディング（bleeding）特性および例えば、0.1ミクロン～0.5ミクロンの粒径の粒子とをインクジェット組成物が得られる。さらに、種々の有用なポリマーおよび染料の組合せが、染料インビジョン工程を必要としないので本発明方法では使用できる。

#### 発明の目的

本発明の目的は上述の欠点のいくつかを克服したインクジェット組成物を調製する方法を提供することにある。

本発明の別の目的は染料を内包したポリマー組成物からなるインク組成物の調製方法を提供することである。

本発明のさらに別の目的は有効粒径を有するインク粒子を得る方法を提供することである。

本発明の別の重要な目的は直径0.1ミクロンの連続独立粒子を得るインク調製法を提供することである。

本発明のさらに別の目的は改良された水堅牢性

および減少したウィッキング特性を有するインクジェット組成物を形成する方法を提供することである。

また、本発明のさらに別の目的によれば、広範な種々の化学特性を有する物質からシアン、マゼンタ、イエローおよびブラックの各インクを調製するのに有用な1工程法が提供される。

#### 発明の構成

本発明の上記および他の目的は染料を内包（entrain）するポリマーからなるインクジェット組成物を得る方法を提供することによって達成される。さらに詳しくは、1つの実施態様において、本発明は①水不溶性（immiscible）有機溶媒中にポリマー組成物と油溶性染料とを溶解し；②得られた溶液に水と表面活性剤の溶液を加えて、水と表面活性剤の水性相と、有機溶媒、ポリマーおよび染料の油相を形成し；③得られた混合物を乳化し；④その後、有機溶媒を蒸発させ、それによって水性相中に染料を内包したポリマーを懸濁することからなるインク組成物の調製方法に関する。

- (1) 生成物粒子のすぐれたカラー特性および水性相中に染料結晶が存在しないことが染料粒子がポリマー中に内包あるいは捕捉されていることを示している。また、水性相に不溶性であり、ポリマー相に対し同様な溶解特性を有する染料は有機溶媒の除去中、ポリマー相に吸着 (attract) される。これらの染料は最終インク粒子中にポリマーの1〜約50重量%の量で存在する。

1つの特定の実施態様においては、本発明方法は(1)約10〜約60分間に混合することによって、水不溶性ハロゲン化有機溶媒中に、ポリスチレン、ポリメタクリレートおよびこれらのコポリマーからなる群から選ばれるポリマー組成物とオイルピンク312、ネオザボン807、スダンブラックBおよびオイルイエローからなる群から選ばれる油性染料とを溶解し；(2)得られた溶液に水と、ドデシル硫酸ナトリウム、ラウリルピリジニウムクロライド、およびジラウリルスルホコハク酸ナトリウムからなる群から選ばれる表面活性剤との溶液を加えて、

水と表面活性剤の水性相と、ハロゲン化有機溶媒、ポリマーおよび染料の油相とを形成し；(3)得られた混合物を超音波装置により約0.5〜約30分間で乳化し；(4)その後ハロゲン化有機溶媒を混合物を約20℃〜約100℃の温度へ加熱することによって蒸発させ、それによって水性表面粘性剤相中に染料を内包したポリマーからなるインクを蒸発させることからなる。蒸発は通常約20分〜約15時間で行うが、それより短時間時に真空処理を行ったときに用い得る。水性媒体中に分散した約5重量%〜約50重量%の量で存在する約0.03ミクロン〜約2.0ミクロンの直径を有する固形インクポリマー粒状体が得られる。特に、ポリマー粒状体からなるインク組成物においては、粒子は全ポリマー粒子画分 (fraction) の約1〜約50重量%の量の染料を含むよう調製され、残量は約50重量%〜約95重量%の水である。さらに、インクは水性相の蒸発により、あるいはポリマー粒子を遠心し、次いで少量の液体に再分散させることにより形成し得る。低分子ポリマー、

あるいはエチレングリコールや湿潤剤として機能する塩のような他の添加剤を本発明の水性相ととも最終のインク調製物に添加し得る。

本発明方法で使用する高分子化合物には、スチレン、パラクロロスチレン、ビニルナフタレンのようなビニル単量体物質；エチレン、プロピレン、ブチレン、およびイソブチレンのような不飽和モノオレフィン；塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニルのようなハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、安息香酸ビニルおよび酪酸ビニル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ドデシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、フェニルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、およびブチルメタクリレートを包含するモノカルボン酸のエステルのようなビニルエステル；アクリロニトリル；ビニルヘキシルケトンおよびメチルイソブチルケトン；塩化ビニリデン、ビニリ

デンクロロフルオライドなどを包含するハロゲン化ビニリデン；ポリエステル；ポリカーボネートおよびこれらの混合物がある。他のポリマーも、本発明の目的を達成する限り、本発明方法で使用できる。特に好ましいのはレクサン (Lexan) のようなポリカーボネート、ポリスチレン (コポリマーを含む)、ポリメタクリレートおよびそのコポリマー、およびポリ (エチレンサクシネート) のようなポリエステルである。

約5重量%〜約50重量%、好ましくは約10重量%〜約25重量%のポリマーが本発明の方法で使用される。従って、得られるインク組成物は約5重量%〜約50重量%、好ましくは約10重量%〜約25重量%のポリマーを含む。

本発明方法で用いる油性染料の具体的例にはファイシャー社より商業的に入手できるスダンブラック；アルドリッチケミカル社より商業的に入手できるスダンIおよびニグロジン；アルドリッチケミカル社より商業的に入手できるスダンII；およびバイラム社から商業的に入手できるイエロー

ダイのような他種類の染料、BASFケミカル社より入手できるネオザパンレッドGE; E.I.デュポン社から商業的に入手できるオイルブルーA染料; アルドリッチケミカル社より商業的に入手できるメチルバイオレッド1B; BASFケミカル社より商業的に入手できるスダンレッドBB; スダンオレンジC; オイルレッドO; パラーフェニルアゾフェノール; ローズベンガルおよび4',6'-ジブロモフルオロスセイン(いずれもアルドリッチケミカル社より商業的に入手できる); スダンレッド7B; スダンブラックR; スダンイエロー145; ネオザパンブルー; チバーガイギー社より入手できるオラセトイエローGN; BASFスダンイエロー150; BASFスダンレッド7B; オイルイエロー; バイエルセレスレッド3R; オリエントケミカル社のオイルピンク312; バイラムバイラクロームピンクLX1900; バイエルセレスブルーR; BASFネオザパン807; BASFスダンデーブブラック; バイエルセラブラックBN等がある。これらの

染料はインク粒子に所望のカラーを付与する。即ち、例えば、オイルピンク3:2はマゼンタカラーを有する粒子をもたらす、ネオザパン807はシアンインク粒子を与える。

また、油性染料はポリマー中に約1~5重量%、好ましくは約5~約25重量%の量で内包される。さらに詳細には、染料はポリマー中約10重量%~約15重量%の量で存在する。内包は、例えば、高着色インクの水性相中に着色した不溶解染料結晶が存在しないことによって明白である。染料を含むポリマーを有機溶媒中に溶解して、溶媒、染料およびポリマーの油相を得る。約70~95重量%の溶媒を本発明方法で使用する。さらに、インクのスペクトル特性は有機溶媒に溶解した同じ染料の溶液に等価であり、着色が同形ポリマー相に内包された染料の結果であることを示す。溶媒の例には塩化メチレン、1,1,1-トリクロロエタン、ヘプタン、ベンゼン、トルエンおよびシクロヘキサンのような脂肪族および芳香族成分がある。

大量の例えば約0.05~約1.0重量%の表面活性剤を含む約50~約95容量%の水、好ましくは蒸留水を、ポリマーおよび染料組成物に、充分な時間混合して各成分の均一混合物を得る。一般に機械的混合時間はインク組成物に用いた各成分によって変化する。しかしながら、本発明の1つの局面においては、この混合時間は約0.5分~約60分間、好ましくは約2分~約20分間である。

本発明方法に使用できる表面活性剤の具体的例は、ラウリン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、ポリオキシエチレンターシャリオクチルフェノール、プルロニックF68、ポリオキシエチレンソルビトールモノラウレート、スクロース、パルミチン酸塩、ステアリン酸カリウム、ナフテン酸アンモニウム、ラウリン酸モルホリン、硫酸化プロピルオレートナトリウム塩、スルホン化ひまし油、ジアリールスルホコハク酸ナトリウム、リグノスルホン酸ナトリウム、N-ポリエトキシステアリルアミン、ドデシルトリメチルアンモニウ

ムクロライド、メチルドデシルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルピリジニウムクロライド、および同様な表面活性剤のようなイオン性または非イオン性物質である。これらの表面活性剤(好ましいのはイオン性活性剤である)は実質的に凝集のない不連続インク粒子の調製を可能にしそれによってこれらの粒子をジェット描写法において高度に有用にする。

本発明方法に関しては、さらに、形成した小滴の所望の均質化は超音波装置で行なわれ、この装置は有効な周波数を発生して小滴にせん断力を与え、直径約0.03ミクロン~約2.0ミクロン、好ましくは約0.1ミクロン~約1.0ミクロンの小滴を与える。小滴からの溶媒の除去は例えば、約20~約100℃の温度、好ましくは約30~50℃の温度で蒸発させることによって行い、それによって染料-ポリマー粒子が形成する。

超音波処理および溶媒の除去は、一般に所望直径の粒子が得られ、また完全な溶媒の蒸発を行うように十分な時間で行なわれる。本発明の1つの



4. 望ましい実施態様においては、音波処理は約0.5分～約30分間、好ましくは約2.0～約10分間行う。その後、溶媒除去は約2時間～約15時間で行う。かくして、水性相中に、油性染料または染料混合物を内包しかつ表面に表面活性剤を含んだ直径約0.03～約2.0ミクロンのポリマー粒子が得られる。存在する水はポリマー粒子用のベヒクルとして作用し、かかるポリマー粒子を、例えばインクジェットノズルから紙のような基質へ移送せしめる。本発明の1つの任意の変形方法においては、反応混合物に、均質化の前または後に、像形成中に混合物から水の蒸発を減少させる目的でエチレングリコールのような種々のグリコールを添加する。殺菌剤および表面活性成分もインク組成物に添加できる。

水滴の粒径および溶媒蒸発後に形成した粒子の粒径は、種々の公知方法によって測定できるが、本発明の方法では、コールターナノサイザー(Coulter Nano-Sizer)装置で得、電子顕微鏡で測定した。本発明の方法により調製したインク組

成物の有する他の性質には約30ダイン/cm<sup>2</sup>～約55ダイン/cm<sup>2</sup>の表面張力および約1～約5センチポイズの粘度がある。

従って、本発明方法により得た最終インク組成物は約50～約95重量%の水、および約5～約25重量%の染料を内包した約5～約50重量%のポリマーとからなる。表面活性剤は最終インク中で約0.05～1重量%の量で含ませ得、水の量を適当に減じて、全成分即ち、水、染料含有ポリマーおよび表面活性剤の総割合を100%とする。

本発明方法により調製したインク組成物はすぐれた水堅牢性を示す。即ち、本発明のインク組成物は、ポリマー中に染料が内包されていることから基質表面に永久的に付着する。しかも、インク粒子は、その直径からして、インクジェット複写システムにおいて極めて有用である。なぜならば、例えば、インクを発射するインクジェットノズルは、本質的に開口し、詰まりのないものであり、得られた粒子が大きい直径を有し、その結果、詰まりを生ずるような従来技術の多くのインク組成

物の状況にないからである。また、前述した得られた粒子の粒径により、粒子が紙基質上に含まれる繊維間の空隙に浸透でき、明らかなポリマー成分の高含有量にもかかわらず所望のマット仕上げを可能にする。さらに、望ましくないブリーディングおよびウィッキングは本発明方法で調製したインクでは生じない。さらにまた、改良された光堅牢度と水堅牢度を有するインクを本発明方法により得ることができる。

以下の実施例は本発明の種々の概念をさらに明確にするものであり、これらの実施例は単に例示を目的とし本発明の範囲を限定するものでないことを理解されたい。部およびパーセントは特に断わらない限り重量による。

#### 実施例1

インクジェット組成物を、4.5gのスチレン-*n*-ブチルメタクリレートコポリマー(58/42)および1.5gのスタンプブラックB染料とを50mlの塩化メチレン中に15分間攪拌することによって溶解することにより調製した。得られ

た黑色溶液をガラスウールを通して濾過し、ドデシル硫酸ナトリウム表面活性剤の0.25%水溶液200ml中に加え、2つの相、即ち、水と表面活性剤の水性相と、コポリマー、スタンプブラック染料および塩化メチレンの油相とを形成した。続いて、2相を出力4にセットしたW-375ソニケーターにより2.5分間音波処理せしめた。その後、得られたエマルジョンを室温で、16時間攪拌し、塩化メチレンを蒸発させた。次に、得られた表面活性剤を含む水性相およびコポリマーと染料を含む同形ポリマー相とを含む初期インクを13,000rpmで20分間遠心処理し、次いで染料を含む固形ポリマー粒子を50mlの表面活性剤水溶液に再懸濁させた。続いて、得られた濃縮インクを出力3にセットしたW-375ソニケーターで、1分間音波処理し、インク凝集物を最終粒子に粉砕した。#4ワットマンフィルター紙で濾過したのち、0.25%ドデシル硫酸ナトリウム水溶液中に分散した固形分12.7重量%の染料含有コポリマーからなる黑色インク組成物を得た。

固形分は25重量%のスタンブラックB染料と7.5重量%のスチレン- $\alpha$ -ブチルメタクリレートコポリマーとからなっていた。また、得られたインク中の固形ポリマー粒子は、205ナノメートルの平均粒径、35ダイン/cmの表面張力および2.0センチポイズの粘度を有していた。37.3重量%の水-表面活性剤と12.7重量%の染料含有ポリマーとからなるこのインクの水堅牢度は98.7%であった。

次の表に示す特性は有する他のインク組成物を調製した。マゼンタインクは染料として0.6gのオイルビン312を用いた以外は上記手順を繰返すことによって調製し、実質的に同様な性質を有するインクを得た。また、シアンおよびイエローインクもスタンブラックの代りに、それぞれ、ネオザパン807およびオイルイエロー材料を用いる以外は上記手順を繰返すことによって調製した。

カラー	D (ナノメートル)	ラムダMAX (ナノメートル)	OD (MAX)	%固形分 (ポリマー及び染料)	%染料 (ポリマー粒子中)
ブラック	205	400-800	1.05	18.1	2.5
シアン	236	672, 608	0.97	18.1	2.6
マゼンタ	220	554	0.85	12.1	1.1
イエロー	238	350	1.03	17.8	2.5

注：使用した紙はポリエチレンでサイジングした100%シリカ含有4024生地紙であり、これにダイアブロC-150プリンターで噴射させた。ODはプリンターインクの光学密度である。Dは染料含有コポリマーの平均粒径を示す。

## 実施例2

シアンインク組成物を実施例1の手順を繰返すことにより調製した。ただし、スチレンポリマーの代りにポリサイエンス社より入手できるビスフェノールAポリカーボネート4gおよびスダンプブラックの代りにシアン染料のネオザパン8072mmを用いた。また、第1回の濾過用として、ドデシル硫酸ナトリウムの代りにスルホコハク酸ジラウリルを用いた。さらに、得られた粒子は、2にセットした1分間の音波処理の前に、1%のブロンニックF68水溶液20cc中に懸濁させた。得られたインクは、0.25%スルホコハク酸ジラウリル水溶液中に2.2重量%の固形分を含んでいた。平均粒径は3.2重量%ネオザパン807含有ビスフェノールAポリカーボネートの組成物で190nmであった。他の物性は実施例1のインクの物性と実質的に同じであった。さらに、このインクを4024紙上にグイヤブローC-150プリンターで噴射させたとき、得られた像は0.58の光学光度を有していた。

## 実施例3

イエローインク組成物を実施例1の手順を繰返すことによって調製した。ただし、スチレンポリマーの代りに4gのポリビニルステアレート、またスダンプブラックの代りに2gのオイルイエロー染料を用いた。また、ソニケーターは1分間、1にセットした。0.25%ドデシル硫酸ナトリウム水溶液中に、9%の固形分を含むインクを得た。また、固形粒子は6.4重量%のポリビニルステアレート中の3.6重量%のオイルイエロー染料からなっていた。このインクの光学密度は4024紙上にグイヤブローC-150プリンターで噴射させたとき、0.62であった。

本発明の他の変形は本明細書の記載に基づいて当業者ならば容易であり、これらの変形は本発明の範囲に属するものとする。

